

DE 100 70225.1
BUNDESPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO/DE 1



22. März 2000

EV

EPO - Munich
DE

20 März 2000

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

REC'D 05 JUL 2000
WIPO PCT

Die SKW Trostberg Aktiengesellschaft in Trostberg/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung“

am 11. Juni 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 08 F 222/04 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 10. März 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

[Handwritten signature]

Aktenzeichen: 199 26 611.5

SKW Trostberg
Aktiengesellschaft
83308 Trostberg

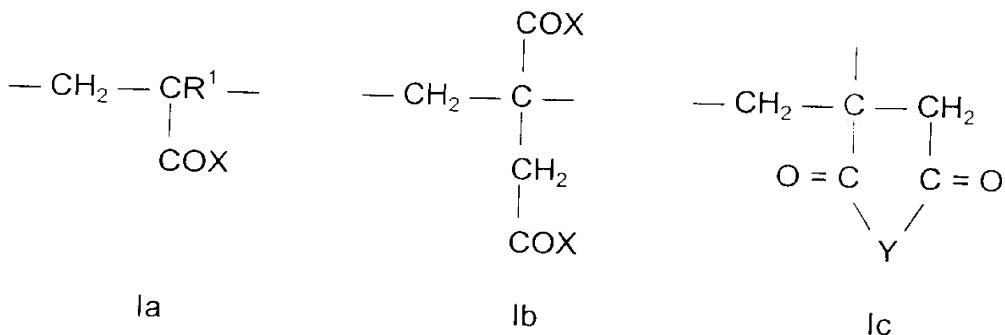
Trostberg, 20. Mai 1999
Unser Zeichen: PAT/Dr. Schm-hg
SKW 2029

Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono-
oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern,
Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung

Patentansprüche

1. Copolymeren auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, dadurch gekennzeichnet, daß sie

a) 51 bis 95 Mol-% der Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib und/oder Ic



wobei R^1 = Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen

$X = -\text{O}_a\text{M}$, $-\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$, $-\text{NH}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$

M = Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion, ein organischer Aminrest,

$a = \frac{1}{2}$ oder 1

R^2 = Wasserstoff, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen.

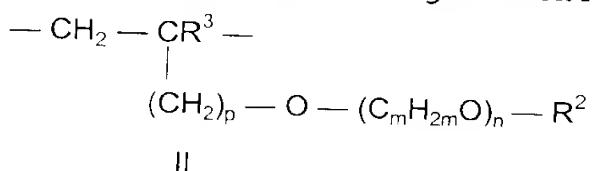
$\text{Y} = \text{O}$, NR^2

$m = 2$ bis 4 und

$n = 0$ bis 200

bedeuten,

b) 1 bis 48,9 Mol-% Baugruppe der allgemeinen Formel II

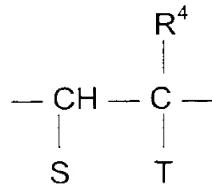


wobei R^3 für Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen

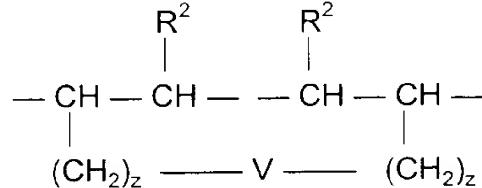
p für 0 bis 3

stehen und R^2 , m und n die oben genannte Bedeutung besitzen,

c) 0,1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb

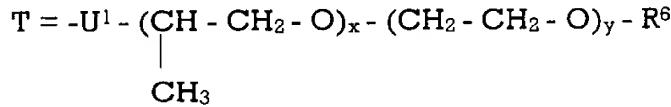


IIIa



IIIb

wobei $S = -\text{H}, -\text{COO}_a\text{M}, -\text{COOR}^5$



- $W - R^7$

- $\text{CO} - [\text{NH} - (\text{CH}_2)_3]_s - W - R^7$

- $\text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2)_z - W - R^7$

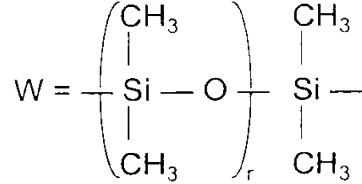
- $(\text{CH}_2)_z - V - (\text{CH}_2)_z - \text{CH} = \text{CH} - R^2$

- COOR^5 im Falle von $S = -\text{COOR}^5$ oder COO_aM

$U^1 = -\text{CO} - \text{NH} - , -\text{O} - , -\text{CH}_2\text{O} -$

$U^2 = -\text{NH} - \text{CO} - , -\text{O} - , -\text{OCH}_2 -$

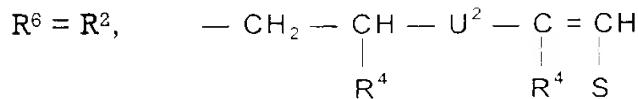
$V = -\text{O} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{O} - \text{oder} - W -$

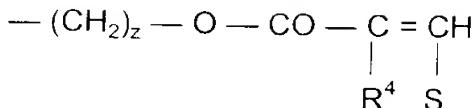
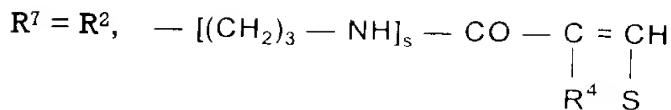


$R^4 = \text{H}, \text{CH}_3$

$R^5 = \text{aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20}$

$\text{C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen}$





$r = 2$ bis 100

$s = 1, 2$

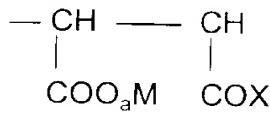
$z = 0$ bis 4

$x = 1$ bis 150

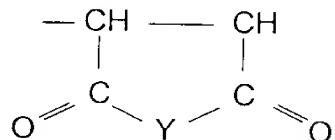
$y = 0$ bis 15

bedeuten sowie

d) 0 bis 47,9 Mol Baugruppen der allgemeinen Formel IVa und/oder IVb enthalten



IVa



IVb

mit der oben angegebenen Bedeutung für a, M, X und Y.

2. Copolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 einen Methylrest darstellt.
3. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß M ein ein- oder zweiwertiges Metallkation ausgewählt aus der Gruppe Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen bedeutet.
4. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle von $R^2 =$ Phenyl der Phenylrest noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäure-Gruppen substituiert ist.
5. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel II $p = 0$ und $m = 2$ bedeuten.

6. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 55 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib und/oder Ic, 19,5 bis 39,5 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,5 bis 2 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb sowie 5 bis 20 Mol-% Baugruppen der Formel IVa und/oder IVb enthalten.
7. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen der Formel I, II, III und IV Baugruppen enthält, deren Monomere ein Vinyl- oder (Meth-) Acrylsäure-Derivat darstellt.
8. Copolymeren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als monomeres Vinylderivat Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Ethylen, Propylen, Isobuten, N-Vinylpyrrolidon, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure oder Vinylphosphonsäure verwendet wurde.
9. Copolymeren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als monomeres (Meth-)Acrylsäurederivat Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, AMPS, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Butylacrylat oder Cyclohexylacrylat eingesetzt wurde.
10. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 100 000 g/mol aufweisen.
11. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man 51 bis 95 Mol-% eines ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivats, 1 bis 48,9 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers, 0,1 bis 5 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung sowie 0 bis 55 Mol-% eines Dicarbonsäure-Derivats mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man 55 bis 75 Mol-% eines ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivats 19,5 bis 39,5 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers, 0,5 bis 2 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung und 5 bis 20 Mol-% eines Dicarbonsäure-Derivats einsetzt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß man noch zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-% bezogen auf die Monomeren mit den Baugruppen gemäß den Formeln I, II, III und IV eines Vinyl- oder (Meth-)Acrylsäure-Derivats copolymerisiert.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C durchführt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der wäßrigen Lösung 30 bis 50 Gew.-% beträgt.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation ohne Lösemittel mit Hilfe eines radikalischen Starters bei Temperaturen von 20 bis 150 °C durchführt.
17. Verwendung der Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Zusatzmittel für wäßrige Suspensionen auf Basis von mineralischen oder bituminösen Bindemitteln, insbesondere Zement, Gips, Kalk, Anhydrit, oder sonstige Calciumsulfat basierende Bindemittel sowie auf Basis von pulverförmigen Dispersionsbindemitteln.
18. Verwendung der Copolymeren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des mineralischen Bindemittels eingesetzt werden.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymeren auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Copolymeren als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen anorganischer oder organischer Feststoffe.

Es ist bekannt, daß man wässrigen Aufschlämmungen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen wie Tonen, Porzellanschlicker, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl, Pigmenten, Talkum, Kunststoffpulvern und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zusetzt. Diese in der Regel ionische Gruppen enthaltenden Zusatzmittel sind in der Lage, Feststoffagglomerate aufzubrechen, die gebildeten Teilchen zu dispergieren und auf diese Weise die Verarbeitbarkeit speziell von hochkonzentrierten Suspensionen zu verbessern. Dieser Effekt wird gezielt auch bei der Herstellung von Baustoffmischungen, auf der Basis von Zement, Kalk sowie calciumsulfatbasierenden hydraulischen Bindemitteln ggf. auch im Gemisch mit organischen (z. B. bituminösen) Anteilen und weiterhin für keramische Massen, Feuerfestmassen und Ölfeldbaustoffe ausgenutzt.

Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich, als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozeß notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser gebildete Hohlraumanteil im Baukörper führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern,

werden Zusatzmittel eingesetzt, die im allgemeinen als Wasserreduktions- oder Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige Mittel sind vor allem Polykondensationsprodukte auf Basis von Naphthalin- oder Alkylnaphthalinsulfonsäuren (vgl. EP-A 214 412) bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehydharze (vgl. DE-PS 16 71 017) bekannt.

Nachteilig bei diesen Zusatzmitteln ist die Tatsache, daß ihre ausgezeichnete verflüssigende Wirkung insbesondere im Betonbau nur über eine kurze Zeitspanne bestehen bleibt. Der Abfall der Verarbeitbarkeit von Betonmischungen ("Slump-loss") in kurzer Zeit kann insbesondere dort zu Problemen führen, wo zwischen Herstellung und Einbau des Frischbetons, bspw. bedingt durch lange Förder- und Transportwege, ein großer Zeitraum liegt.

Ein zusätzliches Problem ergibt sich bei der Anwendung derartiger Fließmittel im Bergbau und im Innenbereich (Gipskartonplattentrocknung, Anhydritfließestrich-Anwendungen, Betonfertigteilherstellung), wo es zur Freisetzung des in den Produkten herstellungsbedingt enthaltenden toxischen Formaldehyds und damit zu beträchtlichen arbeitshygienischen Belastungen kommen kann. Aus diesem Grund wurde auch schon versucht, statt dessen formaldehydfreie Betonfließmittel aus Maleinsäuremonoestern und Styrol bspw. entsprechend der EP-A 306 449 zu entwickeln. Die Fließwirkung von Betonmischungen kann mit Hilfe dieser Zusatzmittel über einen ausreichend langen Zeitraum aufrechterhalten werden, jedoch geht die ursprünglich vorhandene, sehr hohe Dispergierwirkung nach Lagerung der wässrigen Zubereitung des Fließmittels, bedingt durch die Hydrolyse des polymeren Esters, sehr schnell verloren.

Dieses Problem tritt bei Fließmitteln aus Alkylpolyethylenglykolallylethern und Maleinsäureanhydrid entsprechend der EP-A 373 621 nicht auf. Jedoch handelt es sich bei diesen Produkten, ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen, um oberflächenaktive Verbindungen, die unerwünscht hohe Anteile von Luftporen in die Betonmischung einführen, woraus Einbußen bei der Fertigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs resultieren.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, den wäßrigen Lösungen dieser Polymerverbindungen Antischaummittel, wie z. B. Tributylphosphat, Silikonderivate und verschiedene wasserunlösliche Alkohole im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt, zuzusetzen. Das Einmischen dieser Komponenten und die Aufrechterhaltung einer lagerstabilen homogenen Form der entsprechenden Formulierungen gestaltet sich auch selbst dann recht schwierig, wenn diese Antischaummittel in Form von Emulsionen zugesetzt werden.

Durch den vollständigen oder zumindest teilweisen Einbau einer entwässernden oder antilufteinfließenden Struktureinheit in das Copolymer kann das Problem der Entmischung gemäß der DE 195 13 126 Algelöst werden.

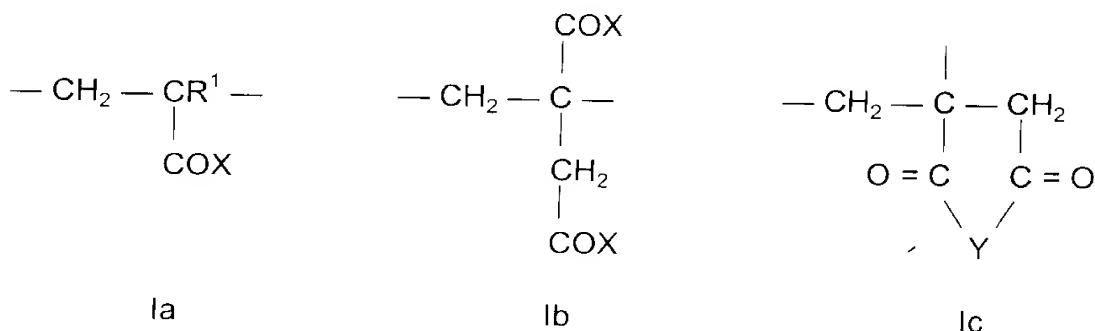
Es hat sich jedoch gezeigt, daß die hohe Wirksamkeit und der geringe "Slump-loss" der hier beschriebenen Copolymere oft zu unzureichenden 24 Stunden-Festigkeiten des Betons führt. Auch weisen derartige Copolymere insbesondere dort nicht die optimalen Eigenschaften auf, wo mit geringstmöglichen Wasseranteil ein besonders dicht gefügter und daher hochfester und hochbeständiger Beton erzeugt und auf eine Dampfhärtung (Fertigteilindustrie) zur Beschleunigung des Erhärtungsprozesses verzichtet werden soll.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Copolymere bereitzustellen, welche die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik nicht aufweisen, das heißt, die mit geringer Dosierung die Verarbeitbarkeit hochkonzentrierter Baustoffmischungen praxisgerecht lange aufrecht erhalten können bei einer durch eine extreme Absenkung des Wasser/Bindemittel-Verhältnisses gleichzeitig erhöhten Festigkeit im erhärteten Zustand des Baustoffs.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Copolymere entsprechend Anspruch 1 gelöst. Es hat sich nämlich überraschenderweise

gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Produkte auf der Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern in geringster Dosierung wäßrigen Baustoffsuspensionen ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften verleihen, ohne die Festigkeitsentwicklung zu verzögern. Besonders überraschend war die Tatsache, daß eine extreme Absenkung des Wasser/Bindemittel-Anteils noch zu hochfließfähigen Baustoffen mit den erfindungsgemäßen Copolymeren führt und es zu keiner Segregation von einzelnen Bestandteilen der Baustoffmischung kommt.

Die Copolymeren entsprechend der vorliegenden Erfindung enthalten mindestens 3, vorzugsweise jedoch 4 Baugruppen a), b), c) und d). Die erste Baugruppe a) stellt ein Mono- oder Dicarbonsäure-Derivat mit der allgemeinen Forme Ia, Ib oder Ic dar.



Beim Monocarbonsäure-Derivat Ia bedeutet R^1 Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise eine Methylgruppe. X in den Strukturen Ia und Ib steht für $-\text{O}_a\text{M}$ und/oder $-\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$ bzw. $-\text{NH}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$ mit folgender Bedeutung für M, a, m, n und R^2 :

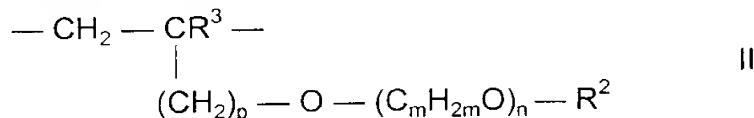
M bedeutet Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium, ein organischer Aminrest sowie $a = \frac{1}{2}$ oder 1, je nachdem, ob es sich bei M um ein ein- oder zweiwertiges Kation handelt. Als organische Aminreste werden vorzugsweise substituierte Ammonium-Gruppen eingesetzt, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C_{1-20} -Alkylaminen, C_{1-20} -Alkanolaminen, C_{5-8} -Cycloalkylaminen und C_{8-14} -Arylaminen. Beispiele für die entsprechenden Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin,

Methyldiethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin, Diphenylamin in der protonierten (Ammonium)Form.

R^2 bedeutet Wasserstoff, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der ggf. noch substituiert sein kann, $m = 2$ bis 4 sowie $n = 0$ bis 200 sein kann. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe können hierbei linear oder verzweigt sowie gesättigt oder ungesättigt sein. Als bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, als bevorzugte Aryreste Phenyl- oder Naphthylreste anzusehen, die insbesondere noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können.

Anstelle des oder neben dem Dicarbonsäure-Derivat gemäß Formel Ib kann die Baugruppe a) (Mono- oder Dicarbonsäure-Derivat) auch in cyclischer Form entsprechend Formel Ic vorliegen, wobei $Y = O$ (Säureanhydrid) oder NR^2 (Säureimid) darstellen kann mit der oben bezeichneten Bedeutung für R^2 .

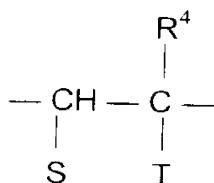
Die zweite Baugruppe b) entspricht Formel II



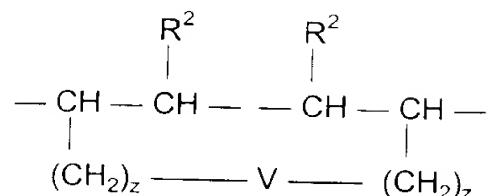
und leitet sich von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern ab, in der m , n und R^2 die oben bezeichnete Bedeutung besitzen. R^3 bedeutet wiederum Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen, der ebenfalls linear oder verzweigt bzw. auch ungesättigt sein kann. p kann Werte zwischen 0 und 3 annehmen.

Gemäß den bevorzugten Ausführungsformen bedeuten in den Formeln Ia, Ib und II $m = 2$ und/oder 3, so daß es sich um Polyalkylenoxid-Gruppen handelt, die sich von Polyethylenoxid und/oder Polypropylenoxid ableiten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeutet p in Formel II 0 oder 1, d. h. es handelt sich um Vinyl- und/oder Alkylpolyalkoxylate.

Die dritte Baugruppe c) entspricht der Formel IIIa oder IIIb



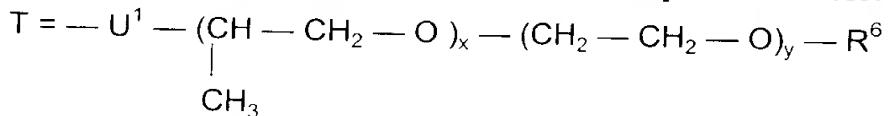
IIIa



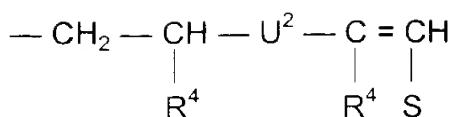
IIIb

In Formel IIIa kann $R^4 = \text{H}$ oder CH_3 sein, je nachdem es sich um Acryl- oder Methacrylsäure-Derivate handelt. S kann hierbei - H, - COO_aM oder - COOR^5 bedeuten, wobei a und M die oben erwähnte Bedeutung besitzen und R^5 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sein kann. Der aliphatische Kohlenwasserstoffrest kann ebenfalls linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Die bevorzugten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffreste sind wiederum Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste und die bevorzugten Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste. Im Falle von $T = - \text{COOR}^5$ ist $S = \text{COO}_a\text{M}$ oder - COOR^5 . Für den Fall, daß T und S = COOR^5 sind, leiten sich die entsprechenden Baugruppen von den Dicarbonsäureestern ab.

Neben diesen Esterstruktureinheiten können die Baugruppen c) noch andere hydrophobe Strukturelemente besitzen. Hierzu gehören die Polypropylenoxid- bzw. Polypropylenoxid-Polethylenoxid-Derivat mit



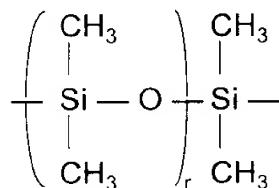
x nimmt hierbei einen Wert von 1 bis 150 und y von 0 bis 15 an. Die Polypropylenoxid(-Polethylenoxid)-Derivate können hierbei über eine Gruppierung U^1 mit dem Ethylrest der Baugruppe c) entsprechend Formel IIIa verknüpft sein, wobei $U^1 = - \text{CO} - \text{NH} -$, - O - oder - $\text{CH}_2 - \text{O} -$ sein kann. Hierbei handelt es sich um die entsprechenden Amid-, Vinyl- oder Allylether der Baugruppe entsprechend Formel IIIa. R^6 kann hierbei wiederum R^2 (Bedeutung von R^2 siehe oben) oder



sein, wobei $\text{U}^2 = -\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, oder $-\text{OCH}_2-$ bedeuten kann und S die oben beschriebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen stellen Polypropylenoxid(-Polyethylenoxid)-Derivate von den bifunktionellen Alkenylverbindungen entsprechend Formel IIIa dar.

Als weiteres hydrophobes Strukturelement können die Verbindungen entsprechend Formel IIIa Polydimethylsiloxan-Gruppen enthalten, was im Formelschema IIIa T = $-\text{W}-\text{R}^7$ entspricht.

W bedeutet hierbei



(nachfolgend Polydimethylsiloxan Gruppierung genannt), R^7 kann = R^2 sein und r kann hierbei Werte von 2 bis 100 annehmen.

Die Polydimethylsiloxan-Gruppierung kann nicht nur direkt an den Ethylenrest gemäß Formel IIIa gebunden sein, sondern auch noch über die Gruppierungen

$-\text{CO}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_3]_s-\text{W}-\text{R}^7$ oder $-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_z-\text{W}-\text{R}^7$,

wobei R^7 vorzugsweise = R^2 bedeutet und $s = 1$ oder 2 und $z = 0$ bis 4 sein können. R^7 kann außerdem noch

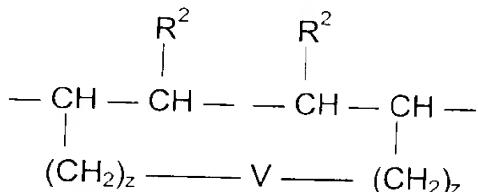
$-\text{[(CH}_2)_3-\text{NH}]_s-\text{CO}-\underset{\text{R}^4}{\text{C}}=\underset{\text{S}}{\text{CH}}$ oder $-(\text{CH}_2)_z-\text{O}-\text{CO}-\underset{\text{R}^4}{\text{C}}=\underset{\text{S}}{\text{CH}}$

Hierbei handelt es sich um die entsprechenden difunktionellen Ethylenverbindungen entsprechend der Formel IIIa, die über die entsprechenden Amid- oder Estergruppierungen miteinander verknüpft sind und wobei nur eine Ethylengruppe copolymerisiert wurde.

Ähnlich verhält es sich auch mit den Verbindungen gemäß Formel IIIa mit $\text{T} = (\text{CH}_2)_z-\text{V}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^2$, wobei $z = 0$ bis 4 , V entweder ein

Polydimethylsiloxan-Rest W oder ein - O - CO - C₆H₄ - CO - O-Rest sein kann und R² die oben angegebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen leiten sich von den entsprechenden Dialkenyl-phenyl-dicarbonsäureestern oder Dialkenyl-polydimethylsiloxan-Derivaten ab.

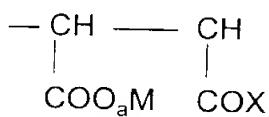
Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, daß nicht nur eine, sondern beide Ethylengruppen der difunktionellen Ethylenverbindungen copolymerisiert wurden. Dies entspricht im wesentlichen den Baugruppen entsprechend der Formel IIIb



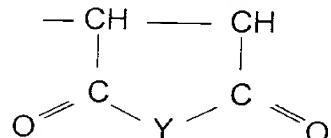
IIIb

wobei R², V und z die bereits beschriebene Bedeutung besitzen.

Die vierte Baugruppe d) leitet sich ab von einem ungesättigten Dicarbonsäure-Derivat der allgemeinen Formel IVa und/oder IVb



IVa



IVb

mit der oben angegebenen Bedeutung für a, M, X und Y.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die Copolymeren 51 bis 95 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib und/oder Ic, 1 bis 48,9 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb und 0 bis 47,9 Mol-% Baugruppen der Formel IVa und/oder IVb enthalten.

Vorzugsweise enthalten diese Polymere 55 - 75 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib, 19,5 bis 39,5 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,5 bis 2 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb und 5 bis 20 Mol-% Baugruppen der Formel IVa und/oder IVb.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Copolymeren zusätzlich noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-% bezogen auf die Summe der Baugruppen a bis d, Strukturen, die auf Monomeren auf Basis von Vinyl- oder (Meth-) Acrylsäure-Derivaten wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Ethylen, Propylen, Isobuten, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, AMPS, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Butylacrylat, Allylhexylacrylat u. a. beruhen.

Die Anzahl der sich wiederholenden Struktureinheiten in den Copolymeren ist nicht eingeschränkt. Als besonders vorteilhaft hat es sich jedoch erwiesen, mittlere Molekulargewichte von 1 000 bis 100 000 g/Mol einzustellen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Wesentlich ist hierbei, daß man 51 bis 95 Mol-% eines ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivats, 1 bis 48,9 Mol-% eines Oxyalkylen-Alkenylethers, 0,1 bis 5 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Esterverbindung und 0 bis 55 Mol-% eines Dicarbonsäure-Derivates mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.

Als ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure-Derivate, welche die Baugruppen der Formel Ia, Ib bzw. Ic bilden, werden vorzugsweise eingesetzt: Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureimid und Itaconsäuremonoamid.

Anstelle von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und Itaconsäuremonoamid können auch deren ein- oder zweiwertige Metallsalze, vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumsalze verwendet werden.

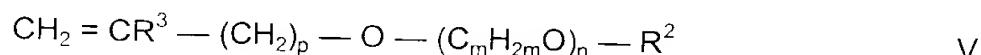
Als Acryl-, Methacryl- oder Itaconsäureester werden vor allem Derivate verwendet, deren alkoholische Komponente ein Polyalkylenglykol der allgemeinen Formel $\text{HO} - (\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n - \text{R}^2$ mit $\text{R}^2 = \text{H}$, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sowie $m = 2$ bis 4 und $n = 0$ bis 200.

Die bevorzugten Substituenten am Arylrest sind $-\text{OH}^-$, $-\text{COO}^-$ oder $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen.

Die ungesättigten Monocarbonsäure-Derivate können nur als Monoester vorliegen, während im Falle der Dicarbonsäure Itaconsäure auch Diesterderivate möglich sind.

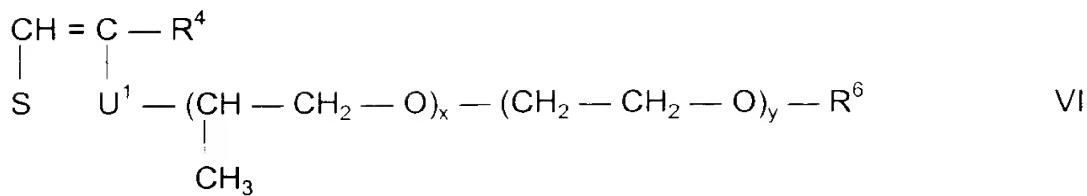
Die Derivate der Formel Ia, Ib und Ic können auch als Mischung von veresterten und freien Säuren vorliegen und werden in einer Menge von vorzugsweise 55 bis 75 Mol-% verwendet.

Die zweite erfindungswesentliche Komponente zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren stellt ein Oxyalkylenglykol-Alkenylether dar, der vorzugsweise in einer Menge von 19,5 bis 39,5 Mol-% eingesetzt wird. Bei den bevorzugten Oxyalkylenglykol-Alkenylethern entsprechend der Formel V



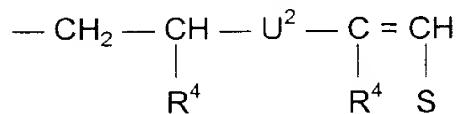
bedeuten $\text{R}^3 = \text{H}$ oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen und $p = 0$ bis 3. R^2 , m und n besitzen die bereits oben genannte Bedeutung. Als besonders vorteilhaft hat sich hierbei die Verwendung von Polyethylenglykolmonovinylether ($p = 0$ und $m = 2$) erwiesen, wobei n vorzugsweise Werte zwischen 1 und 50 besitzt.

Als dritte erfindungswesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppe c) wird vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung eingesetzt. Als bevorzugte vinylische Polyalkylenglykol-Verbindung werden Derivate entsprechend der Formel VI verwendet,



wobei S vorzugsweise - H, oder COO_aM und $\text{U}^1 = - \text{CO} - \text{NH} -$, - O - oder - CH_2O - sein können, d. h. es handelt sich um die Säureamid-, Vinyl- oder Allylether der entsprechenden Polypropylenglykol- bzw.

Polypropylenglykol-Polyethylenglykol-Derivate. Die Werte für x sind 1 bis 150 und für y = 0 bis 15. R^6 kann entweder wiederum R^1 sein oder

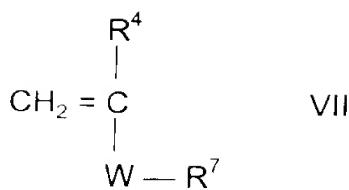


bedeuten, wobei $\text{U}^2 = - \text{NH} - \text{CO} -$, - O - sowie - OCH_2 - und S = $-\text{COO}_a\text{M}$ und vorzugsweise - H ist.

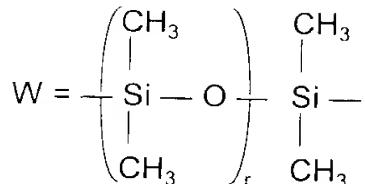
Im Falle von $\text{R}^6 = \text{R}^2$ und R^2 vorzugsweise H handelt es sich um die Polypropylenglykol(-Polyethylenglykol)-Monamide bzw. Ether der entsprechenden Acryl- ($\text{S} = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{H}$), Methacryl- ($\text{S} = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{CH}_3$) oder Maleinsäure- ($\text{S} = \text{COO}_a\text{M}$ - $\text{R}^4 = \text{H}$)-Derivate. Beispiele für solche Monomere sind Maleinsäure-N-(methylpolypropylenglykol-)monoamid, Maleinsäure-N-(methoxy-polypropylenglykol-polyethylenglykol-)monoamid, Polypropylenglykol-vinylether und Polypropylenglykol-allylether.

Im Falle von $\text{R}^6 \neq \text{R}^2$ handelt es sich um bifunktionelle Vinylverbindungen, deren Polypropylenglykol-(Polyethylenglykol-)Derivate über Amid- oder Ethergruppen (- O - bzw. - OCH_2 -) miteinander verbunden sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure, Polypropylenglykoldiacrylamid, Polypropylenglykoldimethacrylamid, Polypropylenglykoldivinylether, Polypropylenglykoldiallylether.

Als bevorzugte vinylische Polysiloxan-Verbindung werden Derivate entsprechend der Formel VII verwendet,

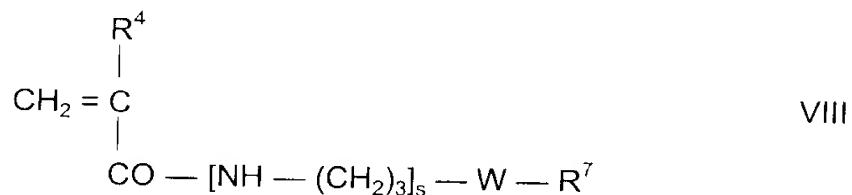


wobei $\text{R}^4 = -\text{H}$ und CH_3 ,

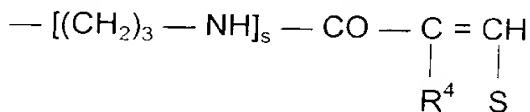


und $r = 2$ bis 100 und R^7 bevorzugt $= \text{R}^1$ ist. Beispiele für solche Monomere sind Monovinylpolydimethylsiloxane.

Als weitere vinylische Polysiloxan-Verbindung kommen Derivate entsprechend der Formel VIII in Frage,



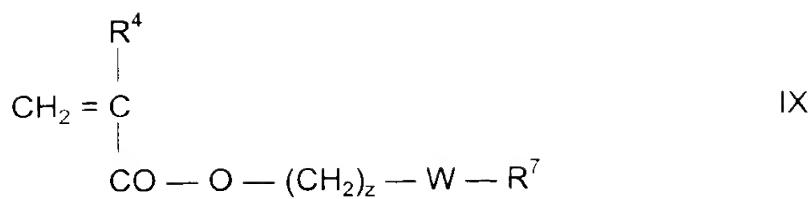
wobei $s = 1$ oder 2 sein kann, R^4 und W die oben genannte Bedeutung besitzen und R^7 entweder $= \text{R}^2$ oder aber



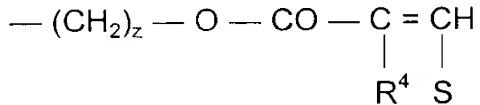
sein kann und S vorzugsweise Wasserstoff darstellt.

Beispiele für solche Monomere mit einer Vinylfunktion ($\text{R}^7 = \text{R}^2$) sind Polydimethylsiloxanpropylmaleinamidsäure oder Polydimethylsiloxan-dipropylaminomaleinamidsäure. Im Falle von $\text{R}^7 \neq \text{R}^2$ handelt es sich um Divinylverbindungen wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(propylmaleinamidsäure) oder Polydimethylsiloxan-bis-(dipropylaminomaleinamidsäure).

Als weitere vinylische Polysiloxan-Verbindung kommt ein bevorzugtes Derivat entsprechend der Formel in Frage:



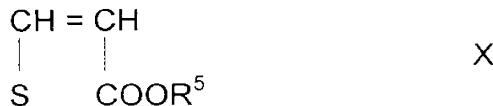
wobei z 0 bis 4 sein kann und R^4 bzw. W die oben genannte Bedeutung besitzen. R^7 kann entweder R^2 oder aber



sein, wobei S bevorzugt Wasserstoff bedeutet. Beispiele für solche monovinylischen Verbindungen ($\text{R}^7 = \text{R}^1$) sind Polydimethylsiloxan-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-(1-propyl-3-methacrylat).

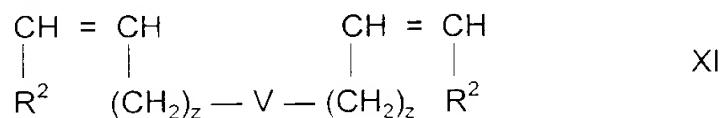
Im Falle von $\text{R}^7 \neq \text{R}^2$ handelt es sich um Divinylverbindungen wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-methacrylat).

Als vinylische Esterverbindung im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Derivate entsprechend der Formel X eingesetzt,



wobei $\text{S} = \text{COO}_a\text{M}$ oder $-\text{COOR}^5$ bedeuten und R^5 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen sowie ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sein kann. a und M besitzen die oben genannte Bedeutung. Beispiele für solche Esterverbindungen sind Di-n-butylmaleinat bzw. -fumarat oder Mono-n-butylmaleinat- bzw. -fumarat.

Des Weiteren können auch Verbindungen entsprechend der Formel XI eingesetzt werden

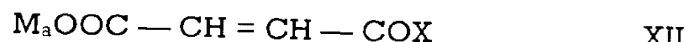


wobei z wiederum 0 bis 4 sein kann und R^2 die bereits bekannte Bedeutung besitzt. V kann hierbei W (also eine Polydimethylsiloxan-Gruppierung)

sein, was einer Dialkenylpolydimethylsiloxan-Verbindung wie z. B. Divinylpolydimethylsiloxan entspricht. Alternativ hierzu kann V auch - O - CO - C₆H₄ - CO - O - sein. Diese Verbindungen stellen Dialkenylphthalsäure-Derivate dar. Ein typisches Beispiel für solche Phthalsäure-Derivate ist Diallylphthalat.

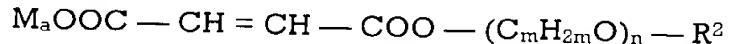
Die Molekulargewichte der Verbindungen, welche die Baugruppe c) bilden, können in weiten Grenzen variiert werden und liegen vorzugsweise zwischen 150 und 10 000.

Als vierte Komponente zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren können vorzugsweise 5 bis 20 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats (XII) verwendet werden:



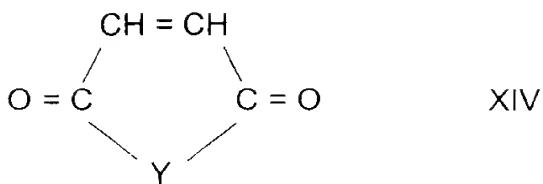
mit der bereits angegebenen Bedeutung für a, M und X.

Für den Fall X = OM_a leitet sich das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat ab von Maleinsäure, Fumarsäure, ein- oder zweiwertige Metallsalze dieser Dicarbonsäuren, wie dem Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumsalz bzw. Salze mit einem organischen Aminrest. Außerdem verwendete Monomere, welche die Einheit Ia bilden, sind Polyalkylenglykolmonoester der oben genannten Säuren mit der allgemeinen Formel XIII:



aufweisen, mit der bereits angegebenen Bedeutung für a, m, n und R².

Die vierte Komponente kann sich auch ableiten von den ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Imiden der allgemeinen Formel XIV (5 bis 20 Mol-%)



mit der oben angegebenen Bedeutung für Y.

Erfindungsgemäß können nach einer bevorzugten Ausführungsform noch bis zu 50, vorzugsweise bis zu 20 Mol-% auf die Summe der Baugruppen a) bis d) bezogen weitere Monomere wie oben beschrieben eingesetzt werden.

Die Copolymeren entsprechend der vorliegenden Erfindung können nach den üblichen Methoden hergestellt werden. Ein besonderer Vorteil besteht darin, daß man erfindungsgemäß ohne Lösemittel oder aber in wäßriger Lösung arbeiten kann. In beiden Fällen handelt es sich um drucklose und daher sicherheitstechnisch unbedenkliche Reaktionen.

Wird das Verfahren in wäßriger Lösung durchgeführt, so erfolgt die Polymerisation bei 20 bis 100 °C mit Hilfe eines üblichen Radikalstarters, wobei die Konzentration der wäßrigen Lösung vorzugsweise auf 30 bis 50 Gew.-% eingestellt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die radikalische Polymerisation hierbei im sauren pH-Bereich durchgeführt werden, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 4,0 und 6,5, wobei auf die herkömmlichen Initiatoren wie H_2O_2 zurückgegriffen werden kann, ohne daß es zu einer befürchteten Etherspaltung kommt, wodurch die Ausbeuten sehr stark beeinträchtigt würden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise so gearbeitet, daß das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat, welches die Strukturgruppe d) bildet, in teilneutralisierter Form in wäßriger Lösung, bevorzugt zusammen mit dem Polymerisationsinitiator vorgelegt wird und die übrigen Monomeren zudosiert werden, sobald die erforderliche Reaktionstemperatur in der Vorlage erreicht. Separat zugegeben werden die Polymerisations-Hilfsmittel, welche die Aktivierungsschwelle des vorzugsweise peroxidischen Initiators senken können, so daß die

Copolymere bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen kann. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat als auch der Radikalbildner in separaten oder gemeinsamen Zuläufen der Reaktorvorlage zudosiert werden, wodurch das Problem der Wärmeabführung in idealer Weise gelöst werden kann.

Es ist andererseits auch möglich, die die Strukturgruppe b) bildenden Polyoxyalkylenglykol-Alkenylether vorzulegen und das Mono- oder Dicarbonsäure-Derivat (Baugruppe a)) so zuzudosieren, daß eine gleichmäßige Verteilung der Monomereinheiten über die Polymerkette erreicht wird.

Die Art der verwendeten Polymerisationsinitiatoren, -aktivatoren und sonstiger Hilfsmittel, wie z. B. Molekulargewichtsregler, ist relativ unproblematisch, d. h. als Initiatoren kommen die üblichen Radikalspender zum Einsatz, wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, tert. Butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Natriumperoxid, 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, Azobis-(isobutyronitril) usw. Kommen Redoxsysteme zum Einsatz, so werden oben genannte Initiatoren mit reduzierend wirkenden Aktivatoren kombiniert. Beispiele für derartige Reduktionsmittel sind Fe(II)-salze, Natriumhydroxymethansulfinat-Dihydrat, Alkalimetallsulfite und -metabisulfite, Natriumhypophosphit, Hydroxylaminhydrochlorid, Thioharnstoff usw.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolymere ist die Tatsache, daß sie auch ohne Lösemittel hergestellt werden können, was mit Hilfe der üblichen radikalischen Starter bei Temperaturen zwischen 60 und 150 °C erfolgen kann. Diese Variante kann aus wirtschaftlichen Gründen insbesondere dann angewendet werden, wenn die erfindungsgemäßen Copolymere in wasserfreier Form direkt ihrer erfindungsgemäßen Verwendung zugeführt werden sollen, weil dann eine aufwendige Abtrennung des Lösemittels, insbesondere des Wassers (bspw. durch Sprühtröcknung) entfallen kann.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen anorganischer und organischer Feststoffe insbesondere auf der Basis von mineralischen oder bituminösen Bindemitteln wie Zement, Gips, Kalk, Anhydrit oder sonstige Calciumsulfat-basierenden Baustoffen, oder auf Basis von pulverförmigen Dispersionsbindemitteln, wobei sie in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des mineralischen Bindemittels eingesetzt werden. Aber auch in den Bereichen keramische Massen, Feuerfestmassen sowie Ölfeldbaustoffe können die erfindungsgemäßen Copolymeren hervorragend eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 10 l-Doppelwandreaktionsgefäß mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler und zwei Eingängen für separate Zuläufe wurden 3 300 g (3,00 Mol) Methylpolyethylenglykol-1 100-monovinylether (mittleres Molekulargewicht 1 100 g/Mol) als Schmelze bei 50 °C vorgelegt. Es wurden 3 200 g Leitungswasser zugesetzt, wobei eine stark alkalische wäßrige Lösung des Vinylethers erhalten wurde. Unter Rühren und Kühlen wurden 58,80 g (0,60 Mol) Maleinsäureanhydrid gelöst in 137,20 g Wasser (entsprechend einer 30 %igen Lösung) sowie separat 10,86 g 20 %ige wäßrige Natronlauge zugesetzt, wobei die Temperatur unter 30 °C gehalten wurde.

Anschließend wurden 33,00 g (0,0165 Mol) eines Umsetzungsproduktes aus einem butanolgestarteten monofunktionellen NH₂-terminierten Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymerisat (EO 4, PO 27; Molekulargewicht 1 800 g) mit Maleinsäureanhydrid unter kurzzeitigem intensiven Rühren zugesetzt und nacheinander 930 mg FeSO₄ · 7H₂O, 5,97 g 3-Mercaptopropionsäure und 34,40 g 50 %iges wäßriges Wasserstoffperoxid zugesetzt. Bei einer Temperatur von 30 °C wurden anschließend 281,00 g (3,90 Mol) Acrylsäure gelöst in 843 g Leitungswasser (25 %ige Lösung) enthaltend eine zusätzliche Reglermenge von 17,90 g 3-Mercaptopropionsäure über einen Zeitraum von 75 Minuten dem Vorlagegemisch zugesetzt. Separat hierzu erfolgte die Dosierung von 252 ml einer 2 %igen wäßrigen Lösung von Natriumhydroxymethansulfinatdihydrat über einen Zeitraum von 97 Minuten, wobei die Temperatur auf maximal 35,8 °C anstieg.

Nach beendeter Zugabe wurde noch 15 Minuten gerührt, bei 30 °C und durch Zugabe von 801,70 g 20 %iger wäßriger Natronlauge ein pH-Wert von 6,50 eingestellt. Die gelblich gefärbte trübe wäßrige Zubereitung enthielt 41,6 Gew.-% Feststoff. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Copolymerisates betrug 35 350 g/Mol, Ausbeute: 9 220 g.

Beispiel 2

Es wurde - wie unter Beispiel 1 beschrieben - verfahren, jedoch wurde anstelle des dort verwendeten Vinylethers (MW = 1 100) ein Vinylether mit dem mittleren Molekulargewicht 2 000 g/Mol verwendet.

Folgende Einsatzmengen der strukturbildenden Komponenten wurden verwendet:

205,60 g	(2,853 Mol)	Acrylsäure
3 156,80 g	(1,5784 Mol)	Methylpolyethylenglykol-2 000-monovinylether
47,35 g	(0,025 Mol)	Poly(PO-block-EO)-maleinamidsäure (MW 1 900 g/Mol)
92,80 g	(0,946 Mol)	Maleinsäureanhydrid

Es wurden 8 705,2 g eines trüben, gelblich gefärbten Produktes mit 42,0 Gew.-% Feststoff erhalten. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht lag bei 32 150 g/Mol.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden anstatt der dort verwendeten Acrylsäure 218,40 g (1,95 Mol) Itaconsäureanhydrid als 25 %ige wäßrige Lösung als Zulauf 1 verwendet. Das nach der Neutralisation mit Natronlauge (25 %) erhaltene wäßrige Copolymerisat hatte ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 25 400 g/Mol (Feststoffgehalt 43,0 Gew.-%).

Beispiel 4

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1 beschrieben, wobei folgende Änderungen vorgenommen wurden:

Zusätzlich zu den vorgelegten

58,80 g	(0,60 Mol)	Maleinsäureanhydrid
3 300,00 g	(3,00 Mol)	Methylpolyethylenglykol-1 100-monovinylether

33,00 g (0,0165 Mol) Poly(EO-block-PO)-maleinamidsäure wurden

175,00 g (0,50 Mol) eines Methylpolyethylenglykolmethacrylates (MW = 350 g/Mol) in das Vorlagegemisch gegeben.

Der Anteil von Acrylsäure im Zulauf 1 blieb unverändert (3,90 Mol). Wie im Beispiel 1 wurde eine gelblich gefärbte trübe lagerstabile wässrige Suspension erhalten mit einem Feststoffgehalt von 42,7 Gew.-% (M = 39 900 g/Mol, Ausbeute: 9 402 g).

Beispiel 5

Ein Copolymer aus

1,37 Mol Methacrylsäure (Zulauf)
0,68 Mol Ethylenglykolmonovinylether (Vorlage)
0,005 Mol Poly(EO₄-block-PO₂₇)-maleinsäuremonoamid (Vorlage)
0,55 Mol Methylpolyethylenglykol-1 100-monomaleinat (Vorlage)
0,10 Mol Maleinsäureanhydrid (Zulauf)

wurde gemäß des im Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens hergestellt.

Das Verfahren wurde dahingehend modifiziert, daß anstelle von Acrylsäure, Methacrylsäure als 25 %ige wässrige Lösung zugegeben wurde. Außerdem wurde ein zusätzlicher Zulauf bestehend aus einer 25 %igen Maleinsäureanhydridlösung in Wasser verwendet. Zusätzlich in der Vorlage wurde Methylpolyethylenglykol-1 100-monomaleinat eingesetzt.

Das erhaltene fas weiße wässrig-trübe Endprodukt enthielt einen Polymergehalt von 43,7 Gew.-% bei einem mittleren Molekulargewicht von 36 500 g/Mol.

Beispiel 6

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden zusätzlich 78,00 g (0,75 Mol) Styrol in der Vorlage dispergiert. Das geruchlose Endprodukt hatte eine hellgelbe Farbe (Feststoffgehalt: 42,0 Gew.-%; MW = 37 000 g/Mol).

Beispiel 7

In Beispiel 1 wurden statt des hier verwendeten Umsatzproduktes von Poly(EO-block-PO)-amins mit Maleinsäureanhydrid eine reine Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW = 2 000) in einer Menge von 30,00 g (0,150 Mol) verwendet.

Feststoffgehalt des Endproduktes: 41,3 Gew.-%

Gewichtsmittleres Molekulargewicht: 36 400 g/Mol

Beispiele 8 bis 10

In den Beispielen 8, 9 und 10 wurden folgende antilufteinführenden Komponenten verwendet (sonst wie Beispiel 1):

Beispiel 8: 0,010 Mol Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-methacrylat) (MW 1 100)

Beispiel 9: 0,350 Mol Di-n-Butylmaleinat

Beispiel 10: 0,0075 Mol Polydimethylsiloxan-bis-(dipropylaminomaleinamidsäure) (MW 5 400)

Vergleichsbeispiel 1

Käufliches Betonfließmittel "Mement L 10" auf der Basis eines sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Polykondensates.

Vergleichsbeispiel 2

Maleinsäuremonoester-Styrol-Copolymerisat mit der Handelsbezeichnung
POZZOLITH 330 N.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 1 der DE 195 13 126 A 1 wurde nachvollzogen und das erhaltene
Produkt als Vergleich herangezogen.

Die wäßrigen Copolymerisat-Zubereitungen wurden vergleichend getestet
als Fließmittel in zementhaltigen Suspensionen, um ihre verbesserten
Eigenschaften gegenüber herkömmlichen Produkten nachzuweisen.

Die überragenden Verarbeitungseigenschaften (Slump loss-Verfahren) der
Gruppe wäßriger Produkte kommen in einer Transportbetonrezeptur am
besten zum Vorschein, während ihre Tendenz sehr hohe Frühfestigkeiten
auszubilden infolge einer extrem hohen Reduktion des Wasser : Zement-
Anteils in einer Rezeptur zur Herstellung von Betonfertigteilen am ehesten
zum Ausdruck kommt.

Anwendungsbeispiel 1 (Transportbetonherstellung)

Normgemäß wurden in einem Betonzwangsmischer 4,5 kg Portlandzement
(CEM I 42,5 R Kiefersfelden) mit 33,0 kg Zuschlägen (Sieblinie 0 bis 32 mm)
und 2,7 kg Wasser (einschließlich des Wassers aus dem Zusatzmittel)
vermischt.

Die wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäßen bzw. der
Vergleichsprodukte wurden zugesetzt und 10 bzw. 40 Minuten nach Zugabe
des Additivs erfolgte die Bestimmung der Ausbreitmasse nach DIN 1048
(Doppelbestimmung).

Im Anschluß an die Messung der Ausbreitmasse nach 10 Minuten wurden
Prüfkörper mit 15 x 15 x 15 cm Kantenlänge hergestellt und die

Druckfestigkeit nach 24 h sowie der Luftporenanteil (aus dem Raumgewicht der erhärteten Prüfkörper) bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1: Transportbeton-Prüfergebnisse

Zusatz- mittel	Feststoff % w/w]	Dosierung ¹⁾ [% w/w]	Ausbreitmaß in cm nach		Luft [% v/v]	24 h-Druckf. [MPa]
			10 min.	40 min.		
Bsp. 1	41,6	0,20	67,00	58,50	2,1	14,4
Bsp. 2	42,0	0,25	65,50	59,00	2,4	14,8
Bsp. 3	43,0	0,20	63,25	56,50	1,9	15,0
Bsp. 4	42,7	0,20	62,75	57,00	2,3	14,0
Bsp. 5	43,7	0,20	65,00	56,00	2,6	14,2
Bsp. 6	42,0	0,20	62,75	56,75	2,9	15,3
Bsp. 7	41,3	0,20	67,25	57,00	1,7	14,9
Bsp. 8	41,5	0,20	65,75	56,25	1,4	15,1
Bsp. 9	42,3	0,20	67,75	60,00	3,0	14,0
Bsp. 10	42,0	0,20	66,50	59,00	1,3	15,2
Vgl. 1	45,3	0,58	57,25	41,00	1,6	15,0
Vgl. 2	34,9	0,25	53,75	44,75	2,5	13,7
Vgl. 3	37,0	0,25	58,50	48,50	1,9	11,3

¹⁾ Polymerfeststoff bezogen auf das Zementgewicht

280 kg CEM I/m³ Beton

Anwendungsbeispiel 2 (Fertigteilbetonrezeptur)

Die Durchführung erfolgte wie im Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, jedoch mit 5,75 kg Zement, 2,3 kg Wasser (einschl. Wasser aus dem Additiv) und 33,0 kg Zuschlag mit leicht veränderter Sieblinie.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2: Prüfergebnisse ausgewählter Produkte in Fertigteilbeton

Zusatz- mittel	Feststoff [% w/w]	Dosierung ¹⁾ [% w/w]	Ausbreitmaß in cm nach		Luft [% v/v]	24 h-Druckf. [MPa]
			10 min.	40 min.		
Bsp. 1	41,6	0,30	56,50	53,25	1,8	39,6
Bsp. 2	42,0	0,24	60,75	56,50	1,4	40,4
Bsp. 3	43,0	0,30	59,25	55,00	1,9	38,9
Bsp. 6	42,0	0,30	56,75	54,75	2,4	40,1
Bsp. 7	41,3	0,30	60,00	54,25	1,3	39,9
Vgl. 1	45,3	0,92	37,50	-	1,4	38,7
Vgl. 2	34,9	0,30	48,50	40,00	1,9	34,6
Vgl. 3	37,0	0,30	49,75	43,25	1,7	19,4

¹⁾ Polymerfeststoff bezogen auf das Zementgewicht

350 kg CEM I/m³ Beton

Zusammenfassung

Es werden Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten, Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindungen beschrieben sowie deren Verwendung als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen auf Basis von mineralischen oder bituminösen Bindemitteln. Die Copolymere verleihen wässrigen Baustoffsuspensionen ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften auch in geringster Dosierung, ohne die Festigkeitsentwicklung zu verzögern. Außerdem führt eine extreme Absenkung des Wasser/Bindemittel-Anteils mit den erfindungsgemäßen Copolymeren noch zu hochfließfähigen Baustoffen, ohne daß es zu einer Segregation von einzelnen Bestandteilen der Baustoffmischung kommt.